

02;03;04

Влияние комплексов молекул воды на параметры тлеющего разряда в смеси аргона с гидроксидом ОН

© В.М. Миленин, Н.А. Тимофеев, А.Я. Вуль,
С.В. Кидалов, М.А. Ходорковский

С.-Петербургский государственный университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 18 мая 2000 г.

Экспериментально исследована зависимость параметров тлеющего разряда в смеси аргона с гидроксидом ОН от процесса формирования рабочей смеси. Показано, что характеристики разряда, такие как эффективность в ультрафиолетовой области, стабильность и продолжительность горения существенно зависят от процесса приготовления рабочей смеси. Полученные результаты позволяют сформулировать принципы оптимизации процедуры приготовления смеси молекул гидроксида с атомами инертных газов, главной особенностью которой является подавление возможного образования сложных комплексов из молекул воды и/или гидроксида, которые в последующем в условиях газового разряда не позволяют получить оптимальные условия генерации резонансной полосы ОН 306.4 nm.

Ранее нами сообщалось [1–3] о результатах исследования разряда в смеси гидроксида ОН с инертными газами. В этих работах было показано, что при определенных разрядных условиях в излучении плазмы разряда в видимой и ультрафиолетовой области превалирует резонансная полоса молекулы ОН 306.4 nm ($I_{\text{ОН}}$). В то же время суммарная относительная интенсивность линий излучения атомов инертного газа и атомарных продуктов распада молекул воды и гидроксида (водород, кислород) не превышала 3–5% от интегральной интенсивности излучения разряда в видимой и ультрафиолетовой области спектра.

Интересной особенностью исследованного разряда была зависимость величины $I_{\text{ОН}}$ от способа приготовления рабочей смеси разряда, состоящей из аргона и молекул воды, позволившая предположить существенное влияние на параметры разряда комплексов молекул воды

и гидроксидов, а также смешанных кластеров аргона с молекулами воды. С целью выяснения этих комплексов на характеристики разряда было проведено настоящее исследование.

Как известно, молекула ОН, ответственная за излучение полосы 306.4 нм, является радикалом, который легко связывается с другими веществами, находящимися как в газообразном состоянии, так и образующими какие-либо поверхности. По этой причине при нерегулируемом введении в разрядную лампу молекул ОН или воды в объеме и на поверхности разрядной трубки могут образовываться комплексы типа $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{OH})_m$ или $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m$, которые, являясь достаточно устойчивыми в условиях газового разряда, плохо разлагаются с образованием отдельных радикалов ОН. Наличие таких комплексов ведет к снижению эффективности излучения в полосе ОН 306.4 нм и стабильности разряда.

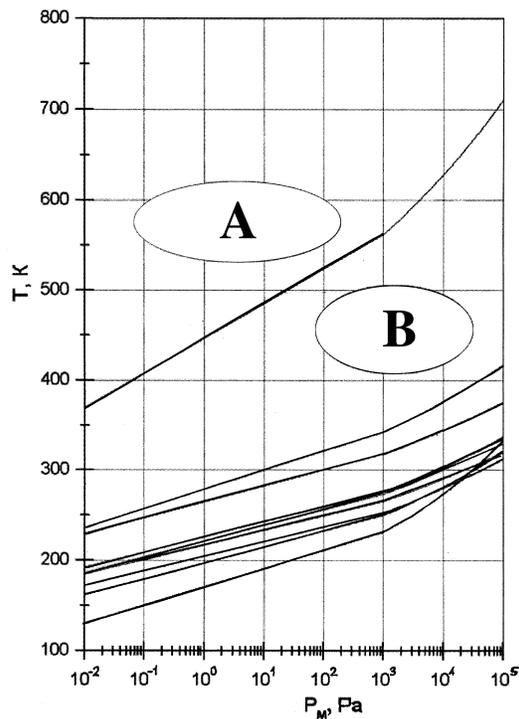
С целью подавления образования вышеуказанных комплексов был использован следующий способ приготовления состава газового наполнения разрядной лампы. Источником гидроксидов в эксперименте служило соединение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, нагреваемое до температуры 400–600 К в предварительно откачанном объеме V_0 . Рабочая смесь инертного газа и паров воды, сформированная в этом объеме, использовалась для дозированного добавления ее в разрядную трубку через калиброванный объем. Вблизи объема V_0 располагался индуктор ВЧ-генератора, который позволял создавать разряд в этом объеме для формирования молекул гидроксидов.

Для приготовления рабочей смеси в объем V_0 напускался инертный газ и после этого начинался разогрев $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до температуры, при которой давление насыщенных паров воды было по крайней мере на порядок меньше давления инертного газа. Температура нагревания T выбиралась с помощью соотношения, получаемого из условия химического равновесия [4]

$$T \leq B \{\ln(C/P_M)\}^{-1}, \text{ К},$$

где P_M (Па) — давление атомов (молекул) инертного газа, B (К) и C (Па) — коэффициенты, определяемые из закона действующих масс. В случае использования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ константы $B = 1.2 \cdot 10^4$ К и $C = 3.6 \cdot 10^{13}$ Па.

Для получения рабочей смеси могут использоваться и другие вещества, при нагревании которых происходит реакция с выделением



Полуэмпирическая зависимость границ областей получения оптимального состава газовой смеси в координатах температуры нагревания источника молекул воды и гидроксила (T) и давления инертного газа (P_M) для соединений $Mg(OH)_2$; переохлажденная вода; водяной лед; $ZnSO_4 \times 7H_2O$; $CuSO_4 \times 5H_2O$; $CuSO_4 \times 3H_2O$; $BaCl_2 \times 2H_2O$; $BaCl_2 \times H_2O$; $CuSO_4 \times H_2O$; $Ca(OH)_2$. Кривые, соответствующие этим соединениям, расположены в порядке увеличения температуры T .

молекул воды, например $Mg(OH)_2$, $CuSO_4 \times H_2O$, $CuSO_4 \times 3H_2O$, $CuSO_4 \times 5H_2O$, $ZnSO_4 \times 7H_2O$, $BaCl_2 \times H_2O$, $BaCl_2 \times 2H_2O$. Источником молекул воды может служить также лед или переохлажденная вода.

На рисунке приведены полуэмпирические зависимости температуры нагрева T указанных выше веществ от давления инертного газа в объеме V_0 . Эти зависимости получены как на основании табличных данных [5],

так и с помощью условия химического равновесия (закона действующих масс), связывающего концентрации (давления) реагирующих веществ, их молекулярные (атомные) характеристики и температуру реагирующих веществ [4].

Для подавления образования комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{OH})_m$ или $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m$ необходимо выбирать такие величины давления аргона и температуры испаряемого вещества, чтобы область значений этих параметров располагалась ниже полуэмпирической кривой, соответствующей выбранному веществу (см. рисунок).

Проведенные исследования подтвердили правильность предложенного метода подбора параметров смешиваемых компонентов рабочей смеси. Например, при введении молекул воды при использовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в объем V_0 при давлениях аргона менее 500 Па и температуре источника более 500 К (область *A* над полуэмпирической кривой для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на рисунке) не удавалось получить условия генерации резонансной полосы ОН 306.4 нм, при которых ее интенсивность превосходила интенсивности основных линий аргона. В случае создания рабочей смеси при давлениях аргона более 500 Па и температуре источника менее 500 К (область *B* под полуэмпирической кривой для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на рисунке) интенсивность резонансной полосы ОН 306.4 нм оказывалась доминирующей в ультрафиолетовой и видимой областях спектра и более чем на порядок превосходила интенсивность излучения основных линий аргона.

Возможное объяснение наблюдаемого эффекта заключается в том, что при высоких значениях парциального давления молекул воды и гидроксидов происходит преимущественное образование в объеме V_0 нежелательных комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{OH})_m$ или $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m$. Воспрепятствовать образованию таких комплексов можно путем уменьшения парциального давления паров воды до значений, при которых частоты столкновений молекул воды друг с другом будут существенно меньше соответствующих частот столкновений с другими частицами (атомами инертного газа). Более того, при малых значениях парциального давления воды и достаточно высоком давлении инертного газа возможно образование смешанных кластеров типа $\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, наличие которых может положительно сказаться на характеристиках разряда.

Так, например, в работе [6] было показано, что при соотношении давления аргона и паров воды в камере сверхзвукового сопла 100 : 1 происходит эффективное образование смешанных кластеров аргона с

молекулами воды в условиях молекулярного пучка. При этом смешанные кластеры $Ar_n(H_2O)_m$ составляют заметную часть основного потока частиц в молекулярном пучке, в то время как кластеры воды практически не наблюдаются. В этой же работе было показано, что при взаимодействии смешанных кластеров с электронами средних энергий (15–70 eV) одним из основных продуктов диссоциативной ионизации является положительный ион гидроксид-иона OH. Возможно в условиях низких парциальных давлений молекул воды в объеме V_0 при достаточно высоких давлениях аргона также происходит образование смешанных кластеров, диссоциация которых в условиях разряда приводит к дополнительному каналу образования молекул гидроксид-иона OH.

Работа инициирована и выполнена при финансовой поддержке НТА "Интеллект".

Список литературы

- [1] Вуль А.Я., Кидалов С.В., Миленин В.М., Тимофеев Н.А., Ходорковский М.А. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 1. С. 10–16.
- [2] Вуль А.Я., Кидалов С.В., Миленин В.М., Тимофеев Н.А., Ходорковский М.А. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 8. С. 62–66.
- [3] Milenin V., Timofeev N., Kidalov S., Kozyrev S., Vul' A. The effective low-pressure gas discharge source of optical radiation based on hydroxyl OH // Proc. of the XXIII ICPIG. Toulouse, France. 1997. V. 3. P. 56–57.
- [4] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит. 1976. С. 584.
- [5] Краткий справочник физико-химических величин. М.: Химия, 1976. С. 182.
- [6] Zvilopulo A.N., Dolgin A.I., Khodorkovskii M.A. // Physica Scripta. 1994. V. 50. P. 696–700.